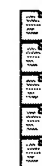


**PLASTISOL COMPOSITION**

**Patent number:** WO0188011  
**Publication date:** 2001-11-22  
**Inventor:** NAKAYAMA KENTA (JP); OHNO HITOSHI (JP);  
MINAMIHORI TAKASHI (JP)  
**Applicant:** SUNSTAR ENGINEERING INC (JP); UNI SUNSTAR B  
V (NL); NAKAYAMA KENTA (JP); OHNO HITOSHI (JP);  
MINAMIHORI TAKASHI (JP)  
**Classification:**  
- **International:** **C08G18/10; C09D175/04; C09K3/10; C08G18/00;**  
**C09D175/04; C09K3/10;** (IPC1-7): C08G18/10;  
C08L75/04; C09D5/34; C09K3/10  
- **European:** C08G18/10; C09D175/04; C09K3/10D14  
**Application number:** WO2000JP03123 20000516  
**Priority number(s):** WO2000JP03123 20000516

**Also published as:**

EP1283229 (A1)  
CA2409483 (A1)  
EP1283229 (B1)

**Cited documents:**

US5155154  
JP59078279  
JP59120651  
JP2086641  
JP55118948  
more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO0188011**

A plastisol composition combining cold curability with storage stability which are comparable to those of conventional polyvinyl chloride plastisols and having low-temperature flexibility. The composition is characterized by being obtained by incorporating, into an acrylic sol obtained by dispersing acrylic resin particles and a filler into a plasticizer, either a blocked urethane prepolymer obtained by blocking the free isocyanate groups of an isocyanate-terminated urethane prepolymer or a blocked polyisocyanate compound and a latent hardener which is solid and particulate at ordinary temperature, has a melting point of 60 DEG C or higher, and is insoluble in the plasticizer at 40 DEG C or lower.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日

2001年11月22日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 01/88011 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/10,  
C08L 75/04, C09K 3/10, C09D 5/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03123

(22) 国際出願日: 2000年5月16日 (16.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンスタ  
ー技研株式会社 (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI  
KAISHA) [JP/JP]; 〒569-0806 大阪府高槻市明田町7  
番1号 Osaka (JP). ユニサンスター ビービー (UNI-  
SUNSTAR B.V.) [NL/NL]; NL-1077ZX アムステルダ  
ムアトリウム1エッチジー, ストラウインスキーラン  
ン3019 Amsterdam (NL).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山賢太

(NAKAYAMA, Kenta) [JP/JP]; 〒569-0011 大阪府高  
槻市道鶴町5-5-1-907 Osaka (JP). 大野 仁 (OHNO,  
Hitoshi) [JP/JP]; 〒536-0014 大阪府大阪市城東区嶋  
野西3-6-1-509 Osaka (JP). 南堀考志 (MINAMIHORI,  
Takashi) [JP/JP]; 〒569-1044 大阪府高槻市上土室  
3-15-108-203 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP  
ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASTISOL COMPOSITION

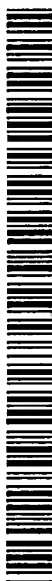
(54) 発明の名称: プラスチゾル組成物

(57) Abstract: A plastisol composition combining cold curability with storage stability which are comparable to those of conventional polyvinyl-chloride plastisols and having low-temperature flexibility. The composition is characterized by being obtained by incorporating, into an acrylic sol obtained by dispersing acrylic resin particles and a filler into a plasticizer, either a blocked urethane prepolymer obtained by blocking the free isocyanate groups of an isocyanate-terminated urethane prepolymer or a blocked polyisocyanate compound and a latent hardener which is solid and particulate at ordinary temperature, has a melting point of 60°C or higher, and is insoluble in the plasticizer at 40°C or lower.

(57) 要約:

本発明は、従来のポリ塩化ビニルプラスチゾルに匹敵する。低温硬化性と貯蔵安定性を兼備し、かつ低温柔軟性を有するプラスチゾル組成物を提供する。

本発明のプラスチゾル組成物は、アクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物および常温固形粒状の融点60°C以上で、40°C以下では可塑剤に溶解しない潜在性硬化剤を配合したことを特徴とする。



WO 01/88011 A1

明 細 書プラスチック組成物技術分野

5       本発明はプラスチック組成物、更に詳しくは、アクリル樹脂粒子のアクリルゾルに、熱硬化性材料として遊離のイソシアネート基（NCO）をブロックしたイソシアネート成分および特定の潜在性硬化剤を配合したことから成り、従来のポリ塩化ビニルプラスチックに匹敵する性能、すなわち、低温硬化性と貯蔵安定性を兼備し、かつ低温柔軟性を有し、たとえば自動車の組立ラインのボディシーラ  
10       ーとして有用なプラスチック組成物に関する。

背景技術

自動車の組立ラインのボディシーラーとして、従来より、低温硬化性と貯蔵安定性を兼備し、かつ低温柔軟性を有する、ポリ塩化ビニル（PVC）粉末を可塑剤に分散してなるPVCプラスチックが多用されていたが、主成分がPVCのため、焼却時の塩化水素ガスの発生により、オゾン層の破壊、酸性雨の原因、ダイ  
15       オキシンの問題を招くという難点があった。

そこで、かかるPVCプラスチックの代替として、アクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに切り替える動きが強まりつつあった。しかし、このアクリルゾルは、低温硬化性と貯蔵安定性の両立に問題がなく、しかも作業性に優れ、かつ既存設備にて使用できる点で、非常に有望ではあるが、特  
20       に低温柔軟性が悪く、高価格である。

一方、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端NCO含有ウレタンプレポリマーの遊離NCOをブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーおよび硬化剤から成る一液型熱硬化性ポリウレタン系シーラーの使用が試みられている。かかるシーラーは、優れた高物性、低温強伸度を有する  
25       が、高価であり、作業性も悪く、しかも、貯蔵安定性と低温硬化性の両立が困難であった。

たとえば、低温硬化性を重視した場合、ブロック化ウレタンプレポリマーのブロック剤を低温解離にすると、貯蔵安定性が悪くなる。逆に解離温度の高いプロ

ック剤の使用では、一般に160℃以上の熱をかけなければ、物性が発現せず、結局、低温硬化性に劣ることになる。

### 発明の開示

本発明者らは、従来のPVCプラスチックに匹敵する性能を持つ代替品について鋭意検討を進めたところ、上述のアクリルゾルに、熱硬化性材料として遊離NCOをブロックしたイソシアネート成分および常温固形で系中の可塑剤を含む液分に溶解しない潜在性硬化剤を配合すれば、低温硬化性と貯蔵安定性を何ら支障なく両立することができ、かつ低温柔軟性もPVCプラスチックと何ら遜色ないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、アクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、末端NCO含有ウレタンプレポリマーの遊離NCOをブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物および常温固形粒状の融点60℃以上で、40℃以下では可塑剤に溶解しない潜在性硬化剤を配合したことを特徴とするプラスチック組成物を提供するものである。

本発明におけるアクリル樹脂粒子としては、たとえばアクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルなど）もしくはメタクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、ラウリル、ステアシルなど）の単独重合体もしくは共重合体または他のアクリル系モノマー（メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸など）との共重合体であって、通常、一次粒子のおよび／または一次粒子が凝集した二次粒子の粒径が0.1～100μmのものが好ましい。

本発明における充填剤としては、たとえばクレー、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム等）、炭酸マグネシウム、酸化チタン、焼石コウ、硫酸バリウム、亜鉛華、ケイ酸、マイカ粉、アスベスト、タルク、ベントナイト、シリカ、ガラス粉、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト粉、アルミナ、シラスバルーン、ガラスバルーン、プラスチックバルーン、セラミックバルーン、金属粉などが挙げられる。

本発明における可塑剤としては、たとえばジ（2-エチルヘキシル）フタレー

ト、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジデシルアジペート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル；ポリオキシエチレングリコールジベンゾエート、ポリオキシプロピレングリコールジベンゾエートなどのポリグリコール安息香酸エステル；トリメリット酸エステル；ピロメリット酸エステル；トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル；アルキル置換ジフェニル、アルキル置換ターフェニル、部分水添アルキルターフェニル、芳香族系プロセスオイル、パインオイルなどの炭化水素類が挙げられる。

本発明におけるブロック化ウレタンプレポリマーは、以下の手順に従って製造することができる。

i) 先ず、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを得る。

上記ポリオールとしては、たとえばポリオキシアルキレンポリオール（PPG）、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含むポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールを含むポリエステルポリオール；その他ポリブダジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネート（HDI）、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,

4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MD I)、クルードMD I、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、ジアニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

ii) 次に、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを適当なブロック剤と反応させて (通常、前者のNCO 1モル当り、0.9~1.5当量のブロック剤を反応)、遊離のNCOをブロック化することにより、目的のブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

上記ブロック剤としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール；フェノール、クレゾール、キシレノール、p-ニトロフェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類；マロン酸メチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン化合物；アセトアミド、アクリルアミド、アセトアニリドなどの酸アミド類；コハク酸イミド、マレイン酸イミドなどの酸イミド；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類；アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトアルドキシムなどのケトンまたはアルデヒドのオキシム類；その他エチレンイミン、重亜硫酸塩等が挙げられる。

本発明において上記ブロック化ウレタンプレポリマーに代わるイソシアネート成分として使用しうるブロック化ポリイソシアネート化合物は、先の末端NCO含有ウレタンプレポリマーの製造で例示したポリイソシアネート化合物の遊離NCOを、上述のブロック剤でブロック化することによって得られる。

上記アクリル樹脂粒子とイソシアネート成分であるブロック化ウレタンプレポ

リマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物との重量比は通常、20/1  
～1/20、好ましくは15/1～1/2となるように選定すればよい。後者の  
イソシアネート成分の量が、上記の下限値を下回ると、低温柔軟性が損なわれ、  
被着体への接着性が低下し、また上記の上限値を越えると、低温硬化性が損なわ  
れ、作業性が著しく低下するなどの傾向にある。

本発明で用いる潜在性硬化剤は、常温固形粒状の融点60℃以上、好ましくは  
60～200℃を有し、かつ使用する可塑剤に40℃以下では溶解しないもので  
ある（融点以上の加熱下で可塑剤に溶解し、活性化するのが好ましい）。ここ  
で、融点60℃未満では、貯蔵安定性が損なわれ、実用的でない。

かかる潜在性硬化剤の具体例は、下記群（A）、（B）のものに分けることが  
できる。

（A）ポリアミン系変性化合物として、脂肪族ポリアミン（a）（たとえばジ  
メチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミ  
ノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミ  
ン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルア  
ミノエチルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノプロパンな  
ど）とNH<sub>2</sub>もしくはNH基を少なくとも1個有する環状構造のアミンもしくは  
芳香族ポリアミン（b）（たとえばメタキシリレンジアミン、1, 3-ビス（ア  
ミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、メントレンジアミン、ジアミ  
ノシクロヘキサン、フェニレンジアミン、トルイレンジアミン、キシリレンジア  
ミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ピペラジン、  
N-アミノエチルピペラジン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミンなどのポ  
リアミンおよびモノアミン類）とジイソシアネート化合物（c）（たとえばイソ  
ホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イ  
ソシアネートメチル）シクロヘキサン、2, 4-トルイレンジイソシアネート、  
2, 6-トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、  
1, 4-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシ  
アネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、  
ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

- など)の反応生成物[ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.02~3モル、および(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}/$ (c)の $\text{NCO}=1/1\sim 1.2$ となるように選定し、芳香族炭化水素、アルコール、ケトンなどの溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい]や上述の脂肪族ポリ
- 5 アミン(a)とアミン(b)とエポキシド化合物(d)(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、カテコール、レゾルシン、トリヒドロキシビフェニル、ベンゾフェノン、ハイドロキノ
- 10 ン、テトラメチルビスフェノールAなどの多価フェノールとエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテル；グリセリン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族多価アルコールとエピ
- 15 クロルヒドリンを反応して得られるポリグリシジルエーテル；p-オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテルエステル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合
- 20 脂肪酸などのポリカルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル；アミノフェノール、アミノアルキルフェノールから誘導されるグリシジルアミノグリシジルエーテル；アミノ安息香酸から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエステル；アニリン、トルイジン、トリブロムアニリン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンから誘導されるグリシジルアミン；エポキシ化
- 25 ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、スチレンオキサイドなどのモノエポキシド等)の反応生成物[ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.5~5モル、(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}/$ (d)のエポキシ基 $=1/0.3\sim 0.9$ 、および(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}/$ (c)の $\text{NCO}=1/0.15\sim 1.35$ となるように選定し、先ず(b)の一部または全部と(d)を要すれば上記の溶媒中、60~120℃で付加反応させ、次いで(a)と残りの(b)と(c)を加え、上記の溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい]が挙げられる。



(B) その他のポリアミン系変性化合物として、上述の脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンの群から選ばれる1種または2種以上とエポキシ化合物（たとえば、エポキシ基を分子中に1個乃至2個以上有する、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリエステル型エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂など）の付加反応物に、フェノール化合物（たとえばフェノール樹脂、レゾールノボラック樹脂など）および／またはポリカルボン酸化合物（たとえばアジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、アゼライン酸など）を反応させて、アミノ基をマスクして不活性化したもの〔ここで、通常、ポリアミンのアミノ基1当量に対しエポキシ化合物のエポキシ基を0.7  
5 10 ～1.5当量で付加反応させ、次いで該付加反応物1重量部に対しフェノール化合物またはポリカルボン酸化合物0.04～0.5重量部を反応させて、活性アミノ基をマスクする；得られる反応生成物は60℃未満の温度で不活性であり、60℃を越える80℃以上で活性化する〕が挙げられる。

これら潜在性硬化剤の使用量は通常、上述のブロックしたイソシアネート成分  
15 100部（重量部、以下同様）に対して1～50部、好ましくは10～30部の範囲で選定すればよい。1部未満では、加熱硬化後に十分な強度が得られず、また50部を越えると、黄変が発生したり、上塗り塗料の硬化阻害を引き起こす傾向にある。

本発明に係るプラスチック組成物は、上述のアクリル樹脂、充填剤、可塑剤、  
20 ブロックしたイソシアネート成分および潜在性硬化剤を配合し、これらを一括混合した系で構成される。さらに必要に応じて、吸湿剤（酸化カルシウム、モレキュラーシーブスなど）、揺変性賦与剤（有機ベントナイト、フュームドシリカ、ステアリン酸アルミニウム、金属石ケン類、ヒマシ油誘導体など）、安定剤〔2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなど〕、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、オクチル酸ビスマスなど）、潜在性硬化剤を溶解しない溶剤（高沸点炭化水素系溶剤）、エポキシ樹脂等を適宜選択して添加してもよい。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1 および比較例 1 ～ 6

(1) ブロック化ウレタンプレポリマーの製造

5     ポリエーテルポリオール (旭硝子(株)製「EL-5030」、分子量5000、  
官能価3) 100部とMDI 16.4部を(NCO/OH=2.2)、80℃で  
5時間反応させて、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを得た後、ジブチル錫  
ジラウレート0.008部の存在下、メチルエチルケトキシム6.5部を50℃  
で5時間反応させ、IRにてNCOが消失するのを確認してブロック化ウレタン  
プレポリマーを得る。

10     (2) ボディシーラーの調製

下記表 1 に示す部数の各成分を、減圧下で混練してボディシーラーを得る。

(3) 性能試験 (結果は表 1 に併記する)

i) 貯蔵安定性

15     ボディシーラーの調製直後に、材料温度20℃にてBH型粘度計 (No. 7 ロ  
ーター、20rpm) で粘度測定 (回転開始の1分後に測定) を行い、次いで4  
0℃で3日、7日および14日間貯蔵後に同条件で粘度測定したときの、粘度変  
化率 (%) を算出して評価する。

ii) 低温硬化性

20     ボディシーラーを厚み3mmに塗布し、100℃で10分の加熱硬化を行い、  
指触硬化性を判定する。

○ : 十分に硬化し、かつタックなし

× : 未硬化でタックあり

iii) 低温柔軟性

25     厚み3mmの硬化膜を-30℃で折り曲げ、目視にて判定する。○ : 割れなし、  
× : 割れあり

表 1

	実施例	比較例					
		1	2	3	4	5	6
アクリル樹脂粒子(注1)	1	—	20	—	—	—	—
PVC粉末(注2)	10	20	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム	53	49	49	52.5	53	52.5	52.5
ジイソシアレート	25	30	30	25	25	25	25
(1)のプロック化カルタンポルマー	10	—	—	20	20	20	20
潜在性硬化剤(注3)	1	—	—	—	—	—	1.5
ポリアジポドニアジシ(注4)	—	—	—	1.5	—	—	—
1,12-トデカジニアジシ	—	—	—	—	1	—	—
3,4-ジブタジニアジシ	—	—	—	—	—	1.5	—
酸化カルシウム	1	1	1	1	1	1	1
i) 粘度変化率(%)							
3日後	+5	+5	+5	+50	—4	—5	—5
7日後	+15	+10	+15	硬化	硬化	+1	—10
14日後	+25	+20	+30	—	—	硬化	—10
ii) 低温硬化性	○	○	○	×	×	×	×
iii) 低温柔軟性	○	○	×	—	—	—	○

表 1 中、

注 1) ゼオン化成(株)製「F 3 4 5」

注 2) 鐘淵化学工業(株)製「P S H 1 8 0」

注 3) ポリアミン系変性化合物〔富士化成(株)製「フジキュア F X E - 1 0 0  
5 0」

注 4) 大都産業(株)製「ジェファーミン T - 4 0 3」

#### 産業上の利用の可能性

本発明のプラスチック組成物は、塗装面、電着塗装面に十分接着し、主に自動  
車の組立ラインで用いるボディシーラーとして有用である。さらに、自動車のア

10 ンダーコートやその他金属材料等のコーティング材、接着剤にも使用できる。

### 請求の範囲

1. アクリル樹脂粒子と充填剤を可塑剤に分散してなるアクリルゾルに、末端  
イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブロック  
化したブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化  
5 合物および常温固形粒状の融点  $60^{\circ}\text{C}$  以上で、 $40^{\circ}\text{C}$  以下では可塑剤に溶解しな  
い潜在性硬化剤を配合したことを特徴とするプラスチゾル組成物。

2. 潜在性硬化剤が、脂肪族ポリアミンと  $\text{NH}_2$  もしくは  $\text{NH}$  基を少なくとも  
1 個有する環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンとジイソシアネート化合  
物の反応生成物である請求の範囲 1 に記載のプラスチゾル組成物。

10 3. 潜在性硬化剤が、脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポ  
リアミンの群から選ばれる 1 種または 2 種以上とエポキシ化合物の付加反応物に、  
フェノール化合物および／またはポリカルボン酸化合物を反応させて、アミノ基  
をマスクして不活性化したものである請求の範囲 1 に記載のプラスチゾル組成物。

15 4. アクリル樹脂粒子とブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化ポ  
リイソシアネート化合物の重量比が、 $20/1 \sim 1/20$  である請求の範囲 1 乃  
至 3 のいずれか 1 つに記載のプラスチゾル組成物。

5. 潜在性硬化剤の量が、ブロック化ウレタンプレポリマーまたはブロック化  
ポリイソシアネート化合物 100 重量部に対し  $1 \sim 50$  重量部である請求の範囲  
1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載のプラスチゾル組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5155154 A (Dr. Alois Stankiewicz GmbH), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-5
A	JP 59-78279 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 May, 1984 (07.05.84), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 59-120651 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1984 (12.07.84), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2-86641 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 55-118948 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), Claims (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2000 (07.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03123

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-31412 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 10-168266 A (Kyueisha Chem. Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/10、C08L75/04、C09K3/10、C09D5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/10、C08L75/04-75/12、C09K3/10、C09D5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5155154, A (Dr. Alois Stankiewicz GmbH) Oct. 13, 1992 (13. 10. 92) Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-5
A	JP, 59-78279, A (三洋化成工業株式会社) 7. 5月. 1984 (07. 05. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-120651, A (三洋化成工業株式会社) 12. 7月. 1984 (12. 07. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 2-86641, A (三洋化成工業株式会社) 27. 3月. 1990 (27. 03. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 55-118948, A (三洋化成工業株式会社) 12. 9月. 1980 (12. 09. 80) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 9-31412, A (三洋化成工業株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 10-168266, A (共栄社化学株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5